

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-333358

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 09-141628

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : MIKURIYA YOSHIHIRO
IZUMI ICHIRO
NISHIHARA YOSHIKAZU

(54) POSITIVE CHARGE TYPE TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive charge type toner contg. no electrostatic charge controlling agent and excellent in heat resistance, electrostatic chargeability, fixability and image characteristics.

SOLUTION: This toner contains a resin binder having 1-10 KOHmg/g amine value and 0-1.5 wt.% acid monomer content and an electric charge controlling resin having 50-200 KOHmg/g amine value and 40-55° C glass transition temp. The electric charge controlling resin is contained so that the product of the amt. (pts.wt.) of the controlling resin based on 100 pts.wt. of the resin binder and the amine value of the controlling resin is regulated to 100-250.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-333358

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/087

9/097

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 2 1

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-141628

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 御厨 義博

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 出水 一郎

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 西原 良和

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 正荷電性トナー

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、帯電特性、定着性、画像特性に優れている、帯電制御剤を含有しない正帯電性トナーを提供すること。

【解決手段】 (1) アミン価1~10 KOHmg/gを有し、酸モノマー含有率が0~1.5重量%であるバインダー樹脂、および (2) アミン価50~200 KOHmg/gおよびガラス転移点40~55℃を有する荷電制御樹脂からなり、荷電制御樹脂のバインダー樹脂100重量部に対する添加重量部とアミン価との積が100~250となるように荷電制御樹脂が含有されていることを特徴とする正荷電性トナー。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アミン価1～10 KOHmg/gを有し、酸モノマー含有率が0～1.5重量%であるバインダー樹脂、および (2) アミン価50～200 KOHmg/gおよびガラス転移点40～55℃を有する荷電制御樹脂からなり、荷電制御樹脂のバインダー樹脂100重量部に対する添加重量部とアミン価との積が100～250となるように荷電制御樹脂が含有されていることを特徴とする正荷電性トナー。

【請求項2】 バインダー樹脂が酸モノマー含有率0～2.5重量%の高分子量体と酸モノマー含有率0～1重量%の低分子量体からなる請求項1記載の正荷電性トナー。

【請求項3】 高分子量体が100000～500000の間に分子量分布ピーク値を有し、低分子量体が3000～10000の間に分子量分布ピーク値を有する請求項2記載の正荷電性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真等の分野に用いられる正帯電性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】通常、電子写真装置等の画像形成装置においては、感光体等の静電潜像担持体上に形成された静電潜像を所定の極性に帯電したトナーによって現像し、このトナー像を転写紙に転写した後、熱ロール定着やサーフ定着等の接触加熱定着により定着することによって画像が形成される。静電潜像の現像は、種々の方式で静電潜像担持体上に形成された正または負の電荷を有する静電潜像に対して、正規現像であればそれぞれ負または正の電荷を有するトナーを、反転現像であればそれぞれ正または負の電荷を有するトナーを静電的に吸着させることにより行われる。本発明はこのようなトナーのうち、摩擦帯電により正に帯電されて使用される正帯電性トナーに関する。

【0003】従来より正帯電性トナーとして、例えばスチレン-アクリル系樹脂にニグロシン染料、4級アンモニウム塩あるいはトリフェニルメタン等の正帯電制御剤を添加したトナーが知られている。このようなトナーには十分な正の帯電性を付与するために、通常バインダー樹脂100重量部に対して3～7重量部程度の正帯電制御剤が添加されている。

【0004】しかしながら、このような正帯電性トナーを、磁性キャリアとともに使用する二成分現像剤に使用した場合、長期間繰り返し使用する間に磁性キャリア表面にトナー成分である正帯電制御剤がスペントし、キャリアのトナーに対する摩擦帯電能が低下して画像の非画像部にトナーカブリが生じるという問題がある。また、帯電制御剤としてはニグロシン染料がよく使用されているが、そのような染料系の荷電制御剤は色が黒っぽく、

2

カラー化にそぐわない。

【0005】このような問題を解消するために、正帯電制御剤に替えて例えば荷電制御樹脂を添加する技術も知られている（例えば特開昭62-210472号公報、特開昭62-291667号公報、または特開平5-148323号公報）。

【0006】しかし、荷電制御剤を含有させないでトナーを構成すると、帯電の立ち上がり性と安定性、並びに耐熱性とのバランスが非常に難しくなる。荷電制御樹脂として例えばアミノ基含有樹脂を用いる場合、帯電性を重視するためにアミン価を上げると、そのようなアミノ基含有樹脂の添加部数の増加に伴い耐熱性の低下が起こる。アミン価を上げずに添加部数を増量しても帯電性を十分に向上させることができない。

【0007】また、荷電制御樹脂を用いたトナーは混合攪拌時の帯電量の安定性が悪いという問題がある。また、有臭であるため正帯電性を向上させるために多量に添加すると匂いがひどくなってしまう。

【0008】一方、上述した接触加熱定着方式に使用されるトナーには、優れた定着性、耐熱性に加え、優れた帯電特性、耐オフセット性等の特性も必要になる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、帯電特性、低温定着性、画像特性に優れている、荷電制御剤を含有しない正帯電性トナーを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は(1)アミン価1～10 KOHmg/gを有し、酸モノマー含有率が0～1.5重量%であるバインダー樹脂、および(2)アミン価50～200 KOHmg/gおよびガラス転移点40～55℃を有する荷電制御樹脂からなり、荷電制御樹脂のバインダー樹脂100重量部に対する添加重量部とアミン価との積が100～250となるように荷電制御樹脂が含有されていることを特徴とする正荷電性トナーに関する。

【0011】本発明のトナーを構成するバインダー樹脂は、正帯電性トナー用のバインダー樹脂として、一般に使用されている種類のものを使用可能であるが、アミン価1～10 KOHmg/g、酸モノマー含有率が0～1.5重量%のものを用いる。

【0012】正帯電性トナー用のバインダー樹脂の中では、スチレン系共重合樹脂が広く用いられており、本発明においてもそれを用いることができる。以下に、好適に使用されるスチレン系樹脂について本発明を説明する。

【0013】スチレン系共重合体には、主構成単量体であるスチレン系単量体とともに、共重合成分として正帯電性を向上し、且つ定着性を改良するために軟質性を付与する1種または2種以上の単量体を加える。

(3)

3

【0014】本発明によるスチレン系共重合体樹脂を構成するスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-クロルスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体を用いることができる。その含有率は全モノマーのスチレン系単量体の含有率が50重量%より低くなると耐熱性が低下する原因となり、90重量%より多いと正帯電性を低下させる。

【0015】また、スチレン系単量体と共重合させる単量体成分としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸 *n*-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシルおよびメタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシルおよびアクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等のビニル系単量体を用いることができる。好ましくはメタクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数1～17）、アクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数1～17）を用いる。

【0016】スチレン系樹脂にアミン価を付与するには、上記のモノマーとともに含窒素極性官能基を有する単量体を共重合すればよい。その含有量は最終的に得られるバインダー樹脂が1～10 KOHmg/gのアミン価を有するように使用される。

【0017】含窒素極性官能基を有する単量体としては、アミノ基を含有する単量体、例えばアミノ基を含有するアクリレート類、メタクリレート類、スチレン類、アリル類、ビニル類またはジエン類が挙げられる。

【0018】アミノ基としては、未置換のアミノ基またはアミノ基の水素原子の1個または2個がそれぞれ、他の置換基、例えばメチル、エチル、ベンジルで置換されているもの、あるいは環状アミノ基でもよい。本発明においては含窒素芳香族化合物、例えばピリジン、キノリン、カルバゾール、ピロール、イミダゾール、ピラゾリン、ピペリジン等の化合物もアミノ基含有化合物とみな

4

すが、それらの化合物も本発明においては有効である。

【0019】含窒素極性官能基を有する単量体の具体例としては、*N*-メチルアミノエチルアクリレート、*N*-エチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジブチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノプロピルアクリレート等の置換アミノ基含有アクリレート類、アミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*-メチルアミノエチルメタクリレート、*N*-エチルアミノエチルメタクリレート、2-*N,N*-ジシクロキシルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジブチルアミノエチルメタクリレート、2-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-ベンジルアミノエチルメタクリレート等の置換アミノ基含有メタクリレート類、アミノスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、*N*-メチルアミノエチルスチレン、ジメチルアミノエトキシスチレン類等のアミノスチレン類、アリルアミン、アリルメチルアミン等のアリルアミン類、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-メチルピリジン、2,6-ジメチル-5-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、2-ビニルピペリジン等のビニルピペリジン類、2-ビニルピロール等のビニルピロール類、4-ビニルキノリン等のビニルキノリン類、その他のビニルカルバゾール類、ビニルイミダゾール類、ビニルピラゾリン類、アリルキノリン類、ビニルアミン類等が挙げられる。

【0020】スチレン系樹脂に酸モノマーを含ませてもよく、その場合は、さらにアクリル酸、メタクリル酸等を単量体成分に加え共重合させればよい。その含有量は最終的に得られる樹脂が酸モノマーを総量で0～1.5重量%含有する量で使用される。ここに、酸モノマー含有率はバインダー樹脂を構成する単量体に占める酸モノマーの割合を意味している。

【0021】重合の方法は従来から行われているラジカル重合、イオン重合等を適用すればよく、その際に最終的に得られる樹脂がアミン価1～10 KOHmg/gを有し、酸モノマーの総含有量が0～1.5重量%となるように重合条件等を調整すればよい。

【0022】本発明においてはバインダー樹脂として低分子量体樹脂と高分子量体樹脂を混合して用いてもよく、そうすることにより定着強度と耐オフセットという相反する特性を満足させることができるとともに、正帯電性を向上させることができる。

【0023】混合割合は低分子量体30～60重量%と、高分子量体40～70重量%とすればよいが、最終的には混合後の樹脂がアミン価1～10 KOHmg/g、酸モノマー含有量0～1.5重量%となるように調

(4)

5

整する。

【0024】アミン価は高分子量体樹脂および低分子量体樹脂の両者に与える必要はなく、どちらか一方に付与すれば足りる。好ましくは高分子量体樹脂に与える。また低分子量体樹脂中のスチレン系単量体含有率を高分子量体樹脂中のスチレン系単量体含有率より大きくすることが好ましい。

【0025】高分子量体樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）による分子量分布のピーク値が100000～500000の範囲、好ましくは120000～400000の範囲に存在するスチレン系共重合体、低分子量体樹脂としてはGPCによる分子量分布のピーク値が3000～10000の範囲、好ましくは3500～7000の範囲に存在するスチレン系共重合体を使用する。

【0026】バインダー樹脂として酸モノマー成分を含有させた樹脂を使用する場合、高分子量体および低分子量体の両者に含有させる必要はなく、どちらか一方に含有させればよい。そうすることにより両樹脂を均一に混合することがより容易になる。酸モノマーを高分子量体と低分子量体の両者に付与する場合は、高分子量体の酸モノマー含有量を0.1～2.5重量%、低分子量体の酸モノマー含有量は0～1重量%とし、高分子量体の方が低分子量体よりも高い酸モノマー含有量となるような関係で組み合わせて使用する。最終的に高低両分子量体混合後のバインダー樹脂の全酸モノマーの含有率が0.1～1.5重量%となるように調整する。逆チャージ発生の防止に有効である。なお逆チャージとはトナーの帯電量分布を測定した際に所定の極性とは逆極性のトナーの割合が増加する現象である。

【0027】さらにバインダー樹脂としてはテトラヒドロフラン（THF）不溶成分が少ない方が適しており、その成分が20重量%以下、好ましくは10重量%以下とする。THF不溶成分の含有量が20重量%より多くなると定着性に悪影響が及ぶ。

【0028】ここで、アミン価の測定方法は以下の通りである。試料約1gを秤量し、トルエン20mlを加えて溶解し、イソプロピルアルコール20mlおよびブロムフェノールブルー溶液を数滴加えて、1/10N塩酸イソプロピルアルコール溶液で滴定し、終点までの滴定量を読み取る。この滴定量から下記の計算式によりアミン価を算出する。下記式中fは1/10N塩酸イソプロピルアルコール溶液のファクター（力価）である。

【0029】

【数1】

$$\text{アミン価} = \frac{\text{滴定量(ml)} \times f \times 5.61}{\text{試料の秤取量(g)}} \text{ mg KOH/g}$$

【0030】樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）による重量分子量分布

6

として求めたもので、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した換算分子量である。測定条件は、GPC装置としてJASCO TWINKLE HPLCを、検出装置としてSHODEX RI SE-31を、カラムとしてSHODEX GPCA-80M×2とKF-802を、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、流速1.2ml/分の条件での値を示してある。

【0031】トナーに正の帯電性を付与するために、トナー中に含窒素極性官能基を有する単量体を含有するアミン価を有する荷電制御樹脂を配合する。具体的には、アミン価50～200KOHmg/gおよびガラス転移点40～55℃を有する荷電制御樹脂からなり、荷電制御樹脂のバインダー樹脂100重量部に対する添加重量部とアミン価との積が100～250となるように含有せしめる。

【0032】このようにアミン価、ガラス転移点およびそれら荷電制御樹脂の添加量を特定範囲にすることにより、帯電性、定着性ならびに耐熱性をバランスよく付与することができる。

【0033】より好ましくはアミン価50～160KOHmg/g、ガラス転移点45～55℃の荷電制御樹脂を、荷電制御樹脂のバインダー樹脂100重量部に対する添加重量部とアミン価との積が100～200となるように含有せしめる。

【0034】荷電制御樹脂のガラス転移点については、測定装置として示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を使用し、リファレンスとしてアルミナを使用して測定した。秤量した試料10mgを昇温速度30℃/分で常温から200℃まで昇温した後冷却し、昇温速度10℃/分で20～120℃の間で測定を行い、メイン吸収ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0035】本発明で使用する荷電制御樹脂は、バインダー樹脂に含有させたものと同様の含窒素極性官能基を有する単量体を重合し、単独重合体として用いるか、あるいはまたバインダー樹脂の単量体成分として用いられるスチレン系単量体、メタクリレート類、アクリレート類、ジエン類等のビニル系単量体と共重合した共重合体として用いることができ、その種類、他の共重合モノマーの種類、モノマー比を選定し、上記特性を有するように適宜合成される。

【0036】本発明のトナーは従来から知られている方法、例えば上記バインダー樹脂、荷電制御樹脂、着色剤、ならびにその他、オフセット防止剤、荷電制御剤等所望の添加剤を所定量添加して混合、混練したあと、粉碎、分級し、体積平均粒径6～10μm、好ましくは7～9μmとして得る。

【0037】着色剤としてはカーボンブラックを始め、その他種々の着色剤、例えばシアン色の染料、マゼンタ色の染料、イエロー色の染料を使用可能である。

(5)

【0038】本発明においてはカーボンブラックを使用する場合はそのpHが7以上、好ましくは8~10のものを使用することが望ましい。酸性のカーボンブラックの添加はトナーの正帯電性を低下する原因となる。またカーボンブラックは平均一次粒径が35nm以下、好ましくは15~30nmのものを使用することが望ましい。

【0039】上記pHおよび平均一次粒径を有するカーボンブラックとしては、例えばBLACK PEARL S 430 (pH9.0、平均一次粒径27nm)、BLACK PEARLS 460 (pH9.5、平均一次粒径28nm)、REGAL 330 (pH9.0、平均一次粒径25nm)、REGAL 415 (pH9.5、平均一次粒径25nm)、REGAL 660 (pH7.5、平均一次粒径24nm)、REGAL 500R (pH8.0、平均一次粒径25nm) (以上CABOT社製)、#40 (pH8.0、平均一次粒径20nm)、#44 (pH8.0、平均一次粒径21nm)、#45 (pH8.0、平均一次粒径24nm)、#52 (pH8.0、平均一次粒径27nm)、#55 (pH8.0、平均一次粒径28nm) (以上三菱化学社製)、RAVEN 760 (pH7.4、平均一次粒径30nm)、RAVEN 780 (pH7.8、平均一次粒径29nm)、RAVEN 790 (pH8.5、平均一次粒径30nm) (以上コロニアンカーボン社製)等が挙げられる。

【0040】本発明のトナーには所望により正帯電制御剤を添加してもよい。正帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂100重量部に対して1.5重量部以下、好ましくは1.0重量部以下である。1.5重量部より多くなると、キャリアのスペントによるカブリが生じたり帯電安定性が低下する。

【0041】使用可能な正帯電制御剤としては、例えばニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物等が挙げられる。トリフェニルメタン系化合物としては、例えば特開昭51-11455号公報、特開昭59-100457号公報、特開昭61-124955号公報等に記載された化合物が使用可能であり、特にC. I. Solvent blue 124に分類される化合物を用いることが好ましい。また、4級アンモニウム塩系化合物としては、例えば特開昭4-70849号公報等に記載された化合物が使用可能である。

【0042】また本発明のトナーには、本発明を特徴付ける正帯電性を損なわない範囲で、トナーに通常用いられるオフセット防止剤、流動化剤、離型剤、クリーニング剤を適宜配合することができる。

【0043】オフセット防止剤としてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス、カルナバワ

ックス、サゾールワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油ワックス、蜜ろうワックス、などを使用できる。

【0044】オフセット防止剤の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して1~7重量部、好ましくは2~5重量部になるようにする。その量が2重量部より少ないとオフセット防止の効果が不十分になり、7重量部より多いとトナーの流動性が悪くなる。

【0045】流動化剤を用いる場合には、シリカ微粒子、二酸化チタン微粒子、アミルナ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子、炭化ケイ素微粒子、炭化ホウ素微粒子、炭化チタン微粒子、炭化ジルコニウム微粒子、窒化ホウ素微粒子、窒化チタン微粒子、窒化ジルコニウム微粒子、マグネタイト微粒子、二硫化モリブデン微粒子、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸マグネシウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子等を使用することができる。

【0046】なお、これらの微粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等で疎水化処理して用いることが望ましい。

【0047】流動化剤の量は、トナー100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.1~3重量部用いることが望ましい。

【0048】また、乳化重合、ソープフリー乳化重合、非水分散重合等の湿式重合または気相法等により造粒したスチレン系、アクリル系、メタクリル系、ベンゾグアナミン、シリコーン、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種の有機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0049】本発明のトナーは、キャリアを使用しない1成分現像剤、キャリアとともに使用する2成分現像剤のいずれにおいても使用可能であるが、2成分現像剤として使用することが好ましい。本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコートキャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が15~100 μ m、好ましくは20~80 μ mのものが好適である。本発明において好ましいキャリアは、トナーに対する荷電点、即ち表面に負帯電性の樹脂が存在するキャリアである。このような樹脂としてはポリエステル系樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン等の含フッ素ビニル系単量体の単独重合体あるいは他のビニル系単量体との共重合体等の含フッ素系樹脂等が挙げられる。特に磁性粒子表面でオレフィン単量体を直接重合させることによりポリオレフィン系樹脂被覆層を形成したキャリア、あるいはポリエステル樹脂中に磁性体微粉末を分

(6)

9

10

散してなるキャリアが、本発明のトナーとの組み合わせにおいて帯電性の観点から好ましい。

*説明する。

【実施例】

【0050】以下の実施例において本発明をより詳細に*

実施例 1

次のトナー配合物：

低分子量体バインダー樹脂	60重量部
高分子量体バインダー樹脂	40重量部
カーボンブラック (REGAL330:キャボット社製)	10重量部
ポリプロピレンワックス (ビスコール550P (三洋化成社製))	3重量部
荷電制御樹脂	1.0重量部
磁性粉マグネタイト (BR-605:チタン工業社製)	2.0重量部

ここで、

低分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル共重合体

(単量体重量比=65:10:25)

分子量分布ピーク値=3500

高分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:28.1:0.9:1)

分子量分布ピーク値=150000

荷電制御樹脂：

スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体
(アミン価140mg KOH/g)

ガラス転移点：48℃

軟化点：100℃

を熔融混練し、混練物を粉碎、分級し、体積平均粒径8μmの微粉末を得た。これをトナー1とする。

【0051】実施例 2

実施例1において、荷電制御樹脂の配合量を1.5重量部とした以外は実施例1と同様にしてトナー2を得た。

【0052】実施例 3

実施例1において、低分子量体バインダー樹脂および高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー3を得た。

低分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体

(単量体重量比 65:10:24.4:0.6)

分子量分布ピーク値=5000

高分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:26.6:2.4:1)

分子量分布ピーク値=250000

【0053】実施例 4

実施例3において、高分子量体として下記のものを使用する以外は実施例3と同様にしてトナー4を得た。

高分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:27.6:0.9:1.5)

分子量分布ピーク値=200000

【0054】実施例 5

実施例3において、高分子量体として下記のものを使用する以外は実施例3と同様にしてトナー5を得た。

高分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:27.1:0.9:2.0)

分子量分布ピーク値=200000

【0055】実施例 6

実施例1において、低分子量体バインダー樹脂、高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー6を得た。

低分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-ジメチルアミノメタクリレート共重合体

(単量体重量比 65:10:24:1.0)

分子量分布ピーク値=4000

高分子量体バインダー樹脂：

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体

(単量体重量比 60:10:29.1:0.9)

分子量分布ピーク値=200000

【0056】実施例 7

実施例1において、低分子量体バインダー樹脂として下記のものを50重量部使用し、高分子量体バインダー樹脂として下記のものを50重量部使用する以外は実施例1と同様にしてトナー7を得た。

6
(7)

11

低分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル共重合体

(単量体重量比 65:10:25)

分子量分布ピーク値=4500

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:28.6:0.9:0.5)

分子量分布ピーク値=200000

【0057】実施例8

実施例1において、高分子量体として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー8を得た。

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:29:1.0)

分子量分布ピーク値=200000

【0058】比較例1

実施例1において、荷電制御樹脂の配合量を2.0重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてトナー9を得た。

【0059】比較例2

実施例2において、高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用し、荷電制御樹脂を1重量部使用する以外は実施例2と同様にしてトナー10を得た。

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体

(単量体重量比 60:10:29.1:0.9)

分子量分布ピーク値=200000

【0060】比較例3

実施例1において、価荷電制御樹脂の配合量を0.5重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてトナー11を得た。

【0061】比較例4

実施例1において、高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー12を得た。

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタ

12

クリル酸-ジメチルアミノメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:22.5:6.5:1.0)

分子量分布ピーク値=200000

【0062】比較例5

実施例1において、低分子量体バインダー樹脂および高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー13を得た。

低分子量体バインダー樹脂:

10 スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体

(単量体重量比 65:10:18.5:6.5)

分子量分布ピーク値=4000

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-ジメチルアミノメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:29:1)

分子量分布ピーク値=200000

【0063】比較例6

20 実施例1において、高分子量体バインダー樹脂として下記のものを使用する以外は実施例1と同様にしてトナー14を得た。

高分子量体バインダー樹脂:

スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸-ジメチルアミノメタクリレート共重合体

(単量体重量比 60:10:25.1:0.9:4)

分子量分布ピーク値=150000

【0064】実施例および比較例で得られたトナー1~

30 14において使用したバインダー樹脂の樹脂組成、酸モノマー含有率、アミン価、ならびに荷電制御樹脂のガラス転移点、軟化点、アミン価、添加部数、およびアミン価と添加部数の積を表1にまとめた。なお、バインダー樹脂のアミン価は高分子量体バインダー樹脂と低分子量体バインダー樹脂の混合後のアミン価を表している。

【0065】実施例および比較例で得られたトナー1~12を、以下の評価方法にしたがって、定着性、オフセット性、ブロッキング性、飛散性、初期帯電立ち上がり性、カブリ、逆チャージ、帯電安定性の各特性を評価した。結果を表1に記載した。

40 【0066】

【表1】

(8)

13

14

			実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	比1	比2	比3	比4	比5	比6
			0.360.36	1.320.720.360.360.2	0.360.360.360.360.36	3	3	3	6	9	3	1.5	3	3	3	13
バイ ン ダ ー 樹 脂	樹 脂 組 成	酸モノマー含有率(wt%)*	3	3	3	6	9	3	1.5	3	3	0	3	3	3	13
		アミン価**	3	3	3	6	9	3	1.5	3	3	0	3	3	3	13
		高分子量体	ジメチルアミノエチル	1	1	1	1.5	2	0	0.5	1	1	0	1	1	4
		スチレン	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		アクリル酸ブチル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		メタクリル酸ブチル	28.1	28.1	26.6	27.6	27.1	29.1	28.6	29	28.1	29.1	28.1	22.5	29	25.1
		メタクリル酸	0.9	0.9	2.4	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.9	0.9	0.9	6.5	0	0.9
		低分子量体	スチレン	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
		アクリル酸ブチル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		メタクリル酸ブチル	25	25	24.4	24.5	24.5	24	25	25	25	25	25	25	18.5	25
		メタクリル酸	0	0	0.6	0.6	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
		ジメチルアミノエチル	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
荷電 制御 樹脂	荷電 制御 樹脂	ガラス転移点	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
		軟化点	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		アミン価 (A)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
		添加部数 (X)	1	1.5	1	1	1	1	1	1	2	1	0.5	1	1	1
トナ ー 物 性		(A) × (X)	140	210	140	140	140	140	140	140	280	140	70	140	140	140
		定着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		オフセット性	○	△	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
		ブロッキング性	○	△	○	○	△	○	○	○	×	○	○	○	○	×
		飛散量 (cpm)	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	×	×	×	○
		初期帯電立ち上がり性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	×	×
		カブリ	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	×	×	×	×
		逆チャージ	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×	○
		帯電安定性	○	○	△	△	△	○	△	○	×	×	×	×	×	×

* 酸モノマー含有率は高分子量体と低分子量体との混合後の値

** アミン価は高分子量体と低分子量体との混合後の値

【0067】評価方法

初期帯電立ち上がり性

トナー濃度が5重量%になるようにトナーおよび磁性キャリアの量を調整し現像剤を得た。この現像剤30gを50ccのポリ瓶に入れた。ポリ瓶を毎分120rpmで回転する架台に乗せて3分後、10分後、30分後におけるトナーの帯電量($\mu\text{C/g}$)を測定し、以下のようにランク付けした。

○：3分で帯電量が飽和領域に達した。

△：10分で帯電量が飽和領域に達した。

×：30分たっても帯電量が飽和せずなお上昇が見られ安定しない。

【0068】なお、帯電量を測定するにあたっては、精密天秤で計量した現像剤1gを図1に示す帯電量測定装置の導電性スリーブ(1)の表面全体に均一になるように載せると共に、この導電性スリーブ(1)内に設けられたマグネットロール(2)の回転数を100rpmにセットした。そしてバイアス電源(3)よりバイアス電圧をトナーの帯電電位とは逆に2KV引加し、円筒電極(4)における電位Vmを読み取ると共に、導電性スリーブ(1)からこの円筒電極(4)に付着したトナーの重量を精密天秤で計量して、各トナーの平均帯電量($\mu\text{C/g}$)を求めた。

【0069】帯電安定性

複写機(EP9765：ミノルタ社製)に装填し、1000枚および10000枚後の複写後のトナー帯電量を測定した。帯電量の変化を以下のようにランク付けした。

○：ほとんど帯電量の変化がなかった。

△：若干の帯電量の変化が見られたが、実用上の問題のないレベルであった。

×：帯電量の変化が大きく、実使用に際しては問題があった。

【0070】カブリ

そのトナーを複写機(EP9765：ミノルタ社製)に補給トナーとして装填し、10000枚複写後におけるトナーカブリを目視観察し以下のようにランク付けした。

○：カブリはほとんど観察されなかった。

△：カブリが若干見られたが、実使用問題はなかった。

×：カブリが多くて実使用には適さなかった。

【0071】高温オフセット性

定着ローラを240℃付近まで上昇させていき、オフセットの発生する温度により、以下のとおりランク付けを行った。

○：240℃でオフセット発生しない。

△：220℃未満ではオフセット発生しない。

×：220℃未満でオフセット発生。

オフセットの有無は得られた画像を目視観察することにより行った。

【0072】定着強度

画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機(摩擦部に紙)により3回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度を測定することにより以下のランク付けを行った。ただし定着はローラ温度は150℃で行った。

○：画像濃度残存率80%以上

△：画像濃度残存率70%以上～80%未満

×：画像濃度残存率70%未満

(9)

15

画像濃度の測定はマクベス反射濃度計RD-900により測定した。

【0073】ブロッキング性

トナー5gをガラスビンに入れ50℃で24時間放置した後のトナーを目視観察することにより評価し、以下のようにランク付けを行った。

○：軟凝集物の発生なし

△：若干軟凝集物が生じたが10個未満

×：軟凝集物が10個以上生じていた

【0074】飛散性

図1の帯電量測定装置を用い、バイアス電圧を印加せずにマグネットローンを回転させて導電性スリーブから円筒電極に付着したトナーの重量を測定することにより評価し、以下のようにランク付けを行った。

10

*

キャリア配合成分：

ポリエステル樹脂	100重量部
（数平均分子量：5000、重量平均分子量：115000、 ガラス転移点：67℃、軟化点：123℃）	
フェライト微粒子	500重量部
（MFP-2、TDK社製）	
分散剤 コロイダルシリカ	3重量部
（アエロジル#200、日本アエロジル社製）	

【0077】上記配合成分をヘンシェルミキサーで十分混合した後、二軸押出混練機にて熔融混練後、冷却し、粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、さらに、風力分級機を用いて分級して体積平均粒径60μmの、電気抵抗値 $5.8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の分散型キャリアを得た。

【0078】

【発明の効果】本発明により得られる正帯電性トナーは帯電立ち上がり性に優れ、安定した帯電特性を有し、定

16

*○：トナー飛散は全く生じなかった

△：若干トナー飛散が生じたが5wt%未満であった

×：5t%以上のトナーが飛散した

【0075】逆チャージ

イースパートアナライザー（ホソカワミクロン社製）でトナー帯電量分布を測定することにより評価し、以下のようにランク付けを行った。

○：トナー中の逆荷電トナー比率が1wt%未満

△：トナー中の逆荷電トナー比率が5wt%未満

×：トナー中の逆荷電トナー比率が5wt%以上

【0076】キャリアの製造

実施例および比較例のトナーを評価するために使用したキャリアは次のようにして製造した。

着性、画像特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 帯電量測定装置。

【符号の説明】

1：導電性スリーブ

2：マグネットローン

3：バイアス電源

4：円筒電極

【図1】

